

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066695 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/12,
285/00, C08L 51/08, 51/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00267

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2003 (14.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 06 518.7 6. Februar 2002 (06.02.2002) DE
102 36 240.8 7. August 2002 (07.08.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTES, Klaus [DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wiesbaden (DE). MÜLLER, Reiner [DE/DE]; Schullerstrasse 12, 64584 Biebesheim (DE). HÖSS, Werner [DE/DE]; Hohe Bergstrasse 43, 63150 Heusenstamm (DE). ALBRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 20, 55129 Mainz (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CORE-SHELL STRUCTURED SILICONE RUBBER GRAFT POLYMERS, IMPACT-RESISTANT MODIFIED MOLDING COMPOUNDS AND MOLDED BODIES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: SILICONKAUTSCHUK-PFROPFCOPOLYMERISATE MIT KERN-HÜLLE-STRUKTUR, SCHLAGZÄHMODIFIZIERTE FORMMASSEN UND FORMKÖRPER SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to core-shell structured silicone rubber graft polymers that comprise a core a) from a silicium-organic polymer that corresponds to the general formula $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$, wherein $x = 0$ to 99.5 mole %, $y = 0.5$ to 100 mole %, $z = 0$ to 50 mole %, wherein R is the same or different and represents alkyl or alkenyl groups having 1 to 6 C atoms, aryl groups or substituted hydrocarbon groups and at last one shell c) from an organic polymer. The silicone rubber graft copolymers are obtained by producing the organic shell c) by radical polymerization at a temperature of not more than 65 °C and adding the initiator in at least two portions to the reaction vessel, with a further addition at least 2 minutes after start of the polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer, wobei die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate dadurch erhältlich sind, dass man die organische Hülle c) durch radikalische Polymerisation bei einer Temperatur von höchstens 65 °C herstellt und den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.

501,467



WO 03/066695 A2

Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur, schlagzähmodifizierte Formmassen und Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur und hieraus erhältliche schlagzähe Formmassen und Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

Für verschiedene Anwendungen werden Formkörper
10 benötigt, die auch bei Kälte eine hervorragende Schlagzähigkeit aufweisen müssen. Beispielsweise gehören hierzu Bauteile für Kühlschränke, Rohre und Automobile, die der Kälte ausgesetzt sein können.

- 15 Um diese Eigenschaft zu erzielen werden Kunststoffe mit sogenannten Schlagzähmodifiern ausgestattet. Derartige Additive sind weithin bekannt.

So werden insbesondere Siliconkautschuk-
20 Pfropfcopolymerisate, die eine Kern-Schale-Struktur (K/S) aufweisen, zur Verbesserung der Schlagzähigkeit eingesetzt. Teilweise haben derartige Modifier auch eine Struktur, die zwei Schalen umfassen (K/S1/S2).

- 25 EP 430 134 offenbart die Herstellung von Modifiern zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Formmassen. Hierbei wird ein Kern, bestehend aus einem Silikongummi und einem Acrylkautschuk mit Vinylmonomeren gepfropft. Ferner wird das Material zur Schlagzäh-Modifizierung
30 von Formmassen verwendet - allerdings werden hier nur Polycarbonat (PC) und/oder Polyester Formmassen genannt.

Das Dokument US 4,690,986 stellt eine schlagzähe Formmasse dar, die auf Basis eines Pfropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfropfcopolymerisat ist ein K/S - Produkt. Der Kern besteht u. a. aus einem Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH₂ -Gruppen verbunden) und tetrafunktionellem Silan als Vernetzungsmittel. Beschrieben wird sowohl die Formmasse sowie ein Herstellungsverfahren.

10

In JP 612,135,462 wird eine Formmasse beschrieben, die auf Basis eines Pfropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfropfcopolymerisat besteht aus mit Vinylmonomeren gepfropftem Siloxan.

15

EP 308 198 offenbart eine Formmasse aus PMMI und gepfropftem Polysiloxan. Das gepfropfte Polysiloxan wird durch Pfropfung von Monomeren und mindestens einem "Pfropf - Vernetzungsmittel" hergestellt. In den Unteransprüchen wird deutlich, daß es sich bei dem Pfropf - Vernetzungsmittel um das in US 4,690,986 beschriebene Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH₂ Gruppen verbunden) handelt. Auch wird in den Unteransprüchen das tetrafunktionelle Silan als Vernetzungsmittel erwähnt.

20

25

EP 332 188 beschreibt Pfropfcopolymerisate, die den in EP 430134 beschriebenen ähnlich sind. Diese Pfropfcopolymerisate werden zur Modifizierung von Formmassen verwendet. Im Beispiel werden Partikel mit Styrol gepfropft und diese zur Modifizierung von einem Polyether/Polysulfon - Blend eingesetzt.

30

DE 43 42 048 offenbart Pfropfcopolymerisate mit einem K/S1 /S2-Aufbau. Als Kern fungiert ein Silikonkautschuk, S1 wird überwiegend aus Acrylaten (min. 70 %) hergestellt und zur Herstellung der Schale S2 können z. B. Monomermischungen verwendet werden, die 50-100 % Methylmethacrylat enthalten. In den Unteransprüchen sind auch schlagzähe Formmassen basierend auf den beschriebenen Pfropfcopolymerisaten dargestellt, wobei das Polymer für die Matrix auch hier sehr weit gefaßt ist.

Eine Formmasse, die zu 20-80 % aus herkömmlichen Polymeren und zu 80-20 % aus Pfropfcopolymerisaten besteht, wird in DE 3839287 dargestellt. Das Pfropfcopolymerisat weist K/S1/S2-Aufbau auf, wobei der Kern aus Silikonkautschuk und S1 aus Acrylatkautschuk aufgebaut ist. S2 wird durch Redox - Polymerisation (Emulsion) von verschiedensten Monomeren hergestellt. Als Beispiel wird nur eine schlagzäh modifizierte SAN-Formmasse aufgeführt.

Die Druckschrift WO 99141315 offenbart Dispersionen, die eine Mischung von Partikeln bestehend aus Vinylcopolymeren und bestehend aus mit PMMA umhüllten Silikonkautschuk beinhalten. Diese Dispersion kann u.a. als Schlagzähmodifizier eingesetzt werden.

EP 492 376 beschreibt Pfropfcopolymerisate, die eine K/S bzw. K/S1/S2 Struktur aufweisen. Der Kern und die optionale Zwischenschale bestehen aus Silikonkautschuk und sind genauer definiert - die äußere Schale wird durch Emulsionspolymerisation verschiedenster Monomere hergestellt.

Problematisch ist insbesondere, daß der Zusatz von großen Mengen an Additiven zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe führen kann, so daß die Mengen die insgesamt zugesetzt werden
5 können sehr begrenzt sind.

Des weiteren werden viele Gegenstände sowohl bei sehr hohen als auch sehr tiefen Temperaturen eingesetzt. Hierzu gehören beispielsweise Automobile, die im Winter
10 in kühlen Regionen bis -40°C ausgesetzt werden. In Wüstenregionen werden diese Fahrzeuge jedoch bei Temperaturen von über 50°C verwendet.

Problematisch an bekannten Schlagzähmodifiern ist
15 jedoch, daß die Verbesserung der Schlagzähigkeitswerte von der Temperatur abhängig ist.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der
20 vorliegenden Erfindung Modifier anzugeben, mit denen Formmassen auf hervorragende Weise schlagzäh ausgerüstet werden können. Hierbei sollten die Formmassen gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, daß
25 die Modifier und die Formmassen kostengünstig herstellbar sein sollten.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Modifier bereitzustellen, die über einen großen
30 Temperaturbereich zu einer deutlichen Verbesserung der Schlagzähigkeit von Formmassen führen.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, schlagzähe Formmassen zur Verfügung zu

stellen, die mit bekannten Formgebungs- verfahren
verarbeitet werden können.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand
5 darin, schlagzähe und witterungsbeständige Formkörper
mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften
bereitzustellen, die eine hohe Schlagzähigkeit ab einer
Temperatur von -40 °C und darüber aufweisen.

10 Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar
nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin
diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich
ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig
ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen

15 Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-
Struktur. Zweckmäßige Abwandlungen der
erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate
werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen
Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

20 Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung liefert
Anspruch 17 eine Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

Die Aufgabe in bezug auf die schlagzähen Formmassen
wird durch die in Anspruch 20 beschriebenen Maßnahmen
gelöst.

25 Formkörper werden durch den Gegenstand des Anspruchs 26
bereitgestellt. Zweckmäßige Abwandlungen und
erfinderische Weiterbildungen werden jeweils in den auf
die Gegenstände rückbezogenen Unteransprüche zur
Verfügung gestellt.

30 Dadurch, daß man die organische Hülle c) eines
Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisats mit Kern-Hülle-
Struktur durch radikalische Polymerisation bei einer

Temperatur von höchstens 65°C herstellt, wobei man den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt und eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt, wobei das Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mindestens einen Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer umfaßt, gelingt es Modifier zur Verfügung zu stellen, mit denen die Schlagzähigkeit von Formmassen auf hervorragende Weise verbessert werden kann.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- 20 ⇒ Mit den erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten ausgerüstete Formmassen zeigen ein sehr gutes Verhalten bei tiefen Temperaturen. So werden insbesondere bei Temperaturen von weniger als 0°C sehr gute Schlagzähigkeitswerte erzielt.
- 25
- ⇒ Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate der vorliegenden Erfindung können kostengünstig hergestellt werden.
- ⇒ Um eine bestimmte Schlagzähigkeit zu erreichen, 30 genügen relativ geringe Mengen an erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten.

- ⇒ Formmassen, die erfindungsgemäße Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate umfassen, können auf bekannte Weise verarbeitet werden.
- ⇒ Formkörper, die aus den Formmassen gemäß der vorliegenden Lehre erhalten wurden, zeigen einen hervorragenden E-Modul. So zeigen besondere Ausführungsformen einen E-Modul gemäß ISO 527-2 von mindestens 1500, bevorzugt mindestens 1600, besonders bevorzugt mindestens 1700 MPa.
- ⇒ Erfindungsgemäße Formkörper sind sehr wärmeresistent und witterungsbeständig. Bevorzugte Formkörper erweichen gemäß Vicat (ISO 306 (B50)) erst oberhalb von 85, bevorzugt oberhalb von 90 und besonders bevorzugt oberhalb von 95°C.
- Der Kern a) des erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisats umfaßt siliciumorganisches Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.
- Vorzugsweise sind die Reste R Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, Amyl-, Hexylrest; Alkenylreste, wie der Ethenyl-, Propenyl-, Butenyl-, Pentenyl-, Hexenyl- und Allylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; oder substituierte Kohlenwasserstoffreste.
- Beispiele hierfür sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl-

und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluor-pentylrest, sowie der Chlorphenylrest; Mercaptoalkylreste, wie der 2-Mercaptoethyl- und 3-Mercaptopropylrest; Cyanoalkylreste, wie der 2-Cyanoethyl- und 3-Cyanopropylrest; Aminoalkylreste, wie der 3-Aminopropylrest; Acyloxyalkylreste, wie der 3-Acryloxypropyl- und 3-Methacryloxypropylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxypropylrest.

10 Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Ethenyl, 3-Methacryloxypropyl und 3-Mercaptopropyl, wobei vorzugsweise weniger als 30 Mol% der Reste im Siloxanpolymerisat Ethenyl, 3-Methacryloxypropyl oder 3-Mercaptopropylgruppen sind.

15

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist der Kern a) vor der Pfropfung Vinylgruppen auf. Diese Gruppe kann unmittelbar an ein Si-Atom gebunden sein oder über einen Alkylenrest, wie Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen.

20 Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Vinylgruppen des Kerns c) unter anderem durch Verwendung von organischen Siliciumverbindungen erhalten werden, die Ethenyl-, Propenyl-, Butenyl-, Pentenyl-, Hexenyl- und/oder Allylreste aufweisen.

25

Der Gehalt an Vinylgruppen des Kerns a) vor der Pfropfung liegt insbesondere im Bereich von 0,5 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 6 Mol-% und besonders bevorzugt 2 bis 3 Mol-%. Die Angabe Mol-% versteht sich als molarer Anteil der vinylgruppenhaltigen Ausgangsverbindungen, die rechnerisch eine Vinylgruppe aufweisen, an allen monomeren organischen

30

Siliciumverbindungen, die zur Herstellung des Kerns a) verwendet werden.

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die
- 5 Vinylgruppen inhomogen im Siliconkern verteilt, wobei der Anteil im äußeren Bereich des Siliconkerns höher ist als im Bereich des Kernschwerpunkts. Vorzugsweise befinden sich 85%, besonders bevorzugt 90% aller Vinylgruppen in der äußeren Schale des Siliconkerns.
- 10 Diese äußere Schale des Siliconkerns wird durch 40% des Radius gebildet, so daß sich das Volumen der äußeren Schale durch die Formel $V = \frac{4\pi}{3}r^3 - \frac{4\pi}{3}(0,6*r)^3$ bestimmt.
- 15 Das siliciumorganische Hüllpolymerisat b) besteht vorzugsweise aus Dialkylsiloxanen-Einheiten ($R_2SiO_{2/2}$), wobei R die Bedeutungen Methyl oder Ethyl hat.

Die organische Hülle c) ist aus Polymeren aufgebaut, die durch radikalische Polymerisation von Monomeren

20 erhältlich sind, die eine Doppelbindung enthalten. Derartige Monomere sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise

25 Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylene, 4-Methylpenten-1;

Acrylnitril;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem

30 Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole

- mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;
- 5 Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol,
- 10 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und
- 15 hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;
- Vinyl- und Isoprenylether;
- Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid,
- 20 Maleinimid, Methylmaleinimid; und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Monomeren stellen (Meth)acrylate dar. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

- 25 Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat,
- 30 n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat,

2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,
Vinyl(meth)acrylat;
Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder
Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils
5 unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein
können;
Cycloalkyl(meth)acrylate, wie
3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat;
Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie
10 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;
Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat,
15 (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie
Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat,
Vinylloxyethoxyethyl(meth)acrylat;
Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie
N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid,
20 N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid,
1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol;
schwefelhaltige Methacrylate, wie
Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat,
4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,
25 Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,
Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;
mehrwertige (Meth)acrylate, wie
30 Trimethyloxypropantri(meth)acrylat.

Diese Monomere können einzeln oder als Mischung
verwendet werden. Hierbei sind Mischungen besonders
bevorzugt, die Methacrylate und Acrylsäureester
enthalten. Diese Mischungen können die weitere Monomere

umfassen, die mit diesen (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Diese Monomere sind ebenfalls zuvor genannt.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden
5 Erfindung polymerisieren die Monomere, welche die Hülle bilden schneller untereinander radikalisch, als mit den Doppelbindungen in den Silikonkautschukpartikeln.

Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Monomere genügt im Rahmen der
10 vorliegenden Erfindung eine Abschätzung über die Copolymerisationsparameter. Diese Copolymerisationsparameter sind u.a. in beispielsweise B. Vollmert, Grundriß der Molekularen Chemie, Band I Strukturprinzipien Polymersynthesen I [Polymerisation],
15 E. Vollmert-Verlag Karlsruhe 1988, S.114 und folgende definiert. Da die Parameter für die Doppelbindungen in den Silikonpartikeln nicht zugänglich sind, können die Parameter der hierzu gehörende Monomere betrachtet werden. Die Copolymerisationsparameter können entweder
20 bestimmt, über die entsprechenden e -, Q -Werte berechnet oder in der Literatur nachgeschlagen werden (s. beispielsweise oben genannte Quelle dort zitierte Quellen).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform polymerisieren
25 die Monomere, die die Hülle bilden, mindestens doppelt so schnell untereinander als mit den Doppelbindungen in den Silikonkautschukpartikeln.

Das bevorzugte Methacrylat ist Methylmethacrylat. Des weiteren sind Acrylsäureester bevorzugt, die 1 bis 8
30 Kohlenstoffe umfassen. Hierzu gehören Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat und

2-Ethylhexyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die Methylmethacrylat und mindestens einen der zuvor genannten Acrylsäureester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt sind
5 Mischungen, die Methylmethacrylat und Ethylacrylat enthalten.

Das Verhältnis von Acrylsäureester zu Methacrylat kann in weiten Bereichen schwanken. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Acrylsäureester zu Methacrylat
10 der Mischung zur Herstellung der Hülle c) im Bereich von 50:50 bis 1:99, besonders bevorzugt im Bereich von 10:90 bis 2:98 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5:95 bis 3:97, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

15 Das Verhältnis des Gewichts von Kern a) und Hülle b) zum Gewicht der Hülle c) der Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate liegt vorzugsweise im Bereich von 90:10 bis 20:80, insbesondere von 80:20 bis 30:70 und besonders bevorzugt von 70:30 bis 55:65, ohne daß
20 hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate zusammengesetzt aus
0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
25 Copolymerisats, eines Kerns a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder
30 Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, 0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Schicht b) und

5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle c) aus organischen Polymeren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die
5 Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate eine Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm, insbesondere von 10 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 30 bis 200 nm auf. Die Teilchengröße bezieht sich auf die größte Ausdehnung der Partikel. Bei sphärischen
10 Partikeln ist die Teilchengröße durch den Partikeldurchmesser gegeben.

Die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate haben gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eine monomodale Verteilung mit einem Polydispersitätsindex
15 von maximal 0,4, insbesondere maximal 0,2, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Teilchengröße kann mit einem Teilchengrößenbestimmungsgerät, welches nach dem Prinzip der Photokorrelationsspektroskopie
20 funktioniert, erhältlich von Fa. Coulter unter den Handelsnamen Coulter N4 in Wasser bei Raumtemperatur (23°C) gemessen werden. Dieses Bestimmungsgerät wird mit entsprechenden Bezugslatices unterschiedlicher Teilchengröße, deren Teilchengröße über
25 Ultrazentrifugungenmessungen bestimmt werden, überprüft. Die Teilchengröße bezieht sich dementsprechend auf einen gemäß dem zuvor genannten Verfahren bestimmten Mittelwert.

Die Herstellung der Polysiloxan-Pfropfgrundlage kann
30 nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren erfolgen. Hierbei werden zu einer bewegten Emulgator/Wasser-Mischung 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht des herzustellenden Pfropfcopolymerisats, ein oder mehrere monomere Silane vom Typ $R_aSi(OR')_{4-a}$, wobei $a = 0, 1$ oder 2 ist, zudosiert. Der Rest R' steht für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylreste oder
5 substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind Methyl-, Ethyl- und Propylrest. Der Rest R hat die zuvor definierte Bedeutung.

Geeignete Emulgatoren sind Carbonsäuren mit 9 bis 20 C-Atomen, aliphatisch substituierte Benzolsulfonsäuren
10 mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Substituenten, aliphatisch substituierte Naphthalinsulfonsäuren mit mindestens 4 C-Atomen in den aliphatischen Substituenten, aliphatische Sulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Resten,
15 Silylalkylsulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, aliphatisch substituierte Diphenylethersulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Resten, Alkylhydrogensulfate mit mindestens 6 C-Atomen in den Alkylresten, quarternäre
20 Ammoniumhalogenide oder -hydroxide. Alle genannten Säuren können als solche Oder gegebenenfalls im Gemisch mit ihren Salzen verwendet werden. Wenn anionische Emulgatoren eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, solche zu verwenden, deren aliphatische Substituenten
25 mindestens 8 C-Atome enthalten. Als anionische Emulgatoren sind aliphatisch substituierte Benzolsulfonsäuren bevorzugt. Wenn kationische Emulgatoren benutzt werden, ist es vorteilhaft, Halogenide einzusetzen. Die einzusetzende Menge an
30 Emulgator beträgt von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Organosiliciumverbindungen. Das Silan bzw. das Silangemisch wird dosiert zugegeben. Die Emulsionspolymerisation wird bei einer Temperatur von

30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 85°C durchgeführt.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung des Kerns a) bei Normaldruck.

- 5 Der pH-Wert der Polymerisationsmischung kann in weiten Bereichen schwanken. Vorzugsweise liegt dieser Wert im Bereich von 1 bis 4, besonders bevorzugt von 2 bis 3.

Die Polymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage kann sowohl in kontinuierlicher Fahrweise als auch
10 diskontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden. Hiervon ist die diskontinuierliche Herstellung bevorzugt.

Bei kontinuierlicher Fahrweise beträgt die Verweilzeit
15 im Reaktor im allgemeinen zwischen 30 und 60 Minuten, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bei diskontinuierlicher Herstellung der Pfropfgrundlage ist es für die Stabilität der Emulsion vorteilhaft nach
20 Ende der Dosierung noch 0,5 bis 5,0 Stunden nachzurühren. Zur weiteren Verbesserung der Stabilität der Polysiloxan-Emulsion kann der bei der Hydrolyse freigesetzte Alkohol, vor allem bei einem hohen Anteil von Silan der allgemeinen Formel $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, gemäß einer
25 bevorzugten Ausführungsform durch Destillation entfernt werden.

Im ersten Reaktionsschritt besteht die Zusammensetzung der in einer Menge von 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf
30 das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, zu dosierenden Silanphase, mit einer oder mehreren Komponenten, aus 0 bis 99,5 Mol% eines Silans der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ oder eines Oligomeren der

Formel $(R_2SiO)_n$ mit $n = 3$ bis 8, 0,5 bis 100 Mol% eines Silans der allgemeinen Formel $RSi(OR')_3$ und 0 bis 50 Mol% eines Silans der allgemeinen Formel $Si(OR')_4$, wobei sich die Angaben in Mol% jeweils auf die
5 Bruttozusammensetzung der Pfropfgrundlage beziehen.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ sind Dimethyldiethoxysilan oder Dimethyldimethoxysilan. Beispiele für Oligomere der Formel $(R_2SiO)_n$ mit $n = 3$ bis 8 sind Octamethylcyclotetrasiloxan oder
10 Hexamethylcyclotrisiloxan.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $RSi(OR')_3$ sind Methyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan,
15 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $Si(OR')_4$ sind Tetramethoxysilan oder Tetraethoxysilan. In einer
20 bevorzugten Ausführungsform wird die Pfropfgrundlage vor dem Aufpfropfen der ethylenisch ungesättigten Monomeren noch mit dem siliciumorganischen Hüllpolymerisat b) gepfropft.

25 Die Herstellung dieser Hülle b) erfolgt ebenfalls nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Hierzu werden difunktionelle Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ oder niedermolekulare Siloxane der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_n$ mit $n = 3$ bis 8 zu der bewegten Emulsion der
30 Pfropfgrundlage zudosiert. Die Reste R und R' haben dabei die bereits genannten Bedeutungen. Vorzugsweise wird kein weiterer Emulgator zugegeben, da die in der

Emulsion vorhandene Menge an Emulgator zur Stabilisierung im allgemeinen ausreicht.

- Die Polymerisation zur Aufpfropfung der Hülle b) wird bei einer Temperatur von 15 bis 90°C und vorzugsweise 5 60 bis 85 °C durchgeführt. Hierbei wird üblicherweise bei Normaldruck gearbeitet. Der pH-Wert der Polymerisationsmischung beträgt von 1 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3. Auch dieser Reaktionsschritt kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich 10 erfolgen. Die Verweilzeiten im Reaktor bei kontinuierlicher Darstellung, beziehungsweise die Nachrührzeiten im Reaktor bei diskontinuierlicher Darstellung sind abhängig von der Menge zudosierter Silane bzw. Siloxane und betragen vorzugsweise von 2 15 bis 6 Stunden. Am zweckmäßigsten ist es, die Reaktionsschritte zur Herstellung der Pfropfgrundlage a) und des Hüllpolymerisats b) in einem geeigneten Reaktor zu kombinieren und gegebenenfalls zum Schluß den gebildeten Alkohol destillativ zu entfernen.
- 20 Die difunktionelle Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ oder niedermolekulare Siloxane der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_n$, mit $n = 3$ bis 8 werden in einer solchen Menge zudosiert, daß der Anteil an siliciumorganischem Hüllpolymerisat 0,5 bis 94,5 25 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, beträgt.

Der Festgehalt der so hergestellten Siloxanelastomersole sollte, sowohl ohne als auch mit 30 siliciumorganischem Hüllpolymerisat b), maximal 25 Gew.-% betragen, da sonst ein hoher Anstieg der Viskosität die Weiterverarbeitung der Sole als Pfropfgrundlage erschwert. Aus derartigen Solen durch

Koagulation erhältliche Polysiloxane zeigen elastomere Eigenschaften. Eine einfache Methode zur Charakterisierung der Elastizität ist die Bestimmung des Quellfaktors analog der in der US-A 4,775,712
5 angegebenen Methode. Der Quellfaktor sollte einen Wert > 3 aufweisen.

Im letzten Schritt des Herstellungsverfahrens werden die bereits genannten ethylenisch ungesättigten
10 Monomere auf die, vorzugsweise mit dem siliciumorganischen Hüllpolymerisat b) gepfropfte, Polysiloxanpfropfgrundlage aufgepfropft. Die organischen Monomere werden dazu in einer Menge zudosiert, die vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, besonders
15 bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, beträgt.

Die Pfropfung erfolgt vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von
20 wasserlöslichen oder monomerlöslichen Radikalinitiatoren. Geeignete Radikalinitiatoren sind wasserlösliche Peroxoverbindungen, organische Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem
25 die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid,
30 Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-

ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 5 Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten 10 Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Besonders bevorzugt wird die Polymerisation der Hülle beispielsweise mit $K_2S_2O_8$, $KHSO_5$, $NaHSO_5$ und Butylhydroperoxid initiiert.

In besonderen Ausführungsformen werden die 15 Radikalinitiatoren mit einer Reduktionskomponente gemischt, so daß die Polymerisation bei geringerer Temperatur durchgeführt werden kann.

Derartige Reduktionskomponenten sind weithin bekannt. Hierzu gehören unter anderem Eisen(II)salze, wie $FeSO_4$, 20 Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat und Natriumhydroxymethylsulfinat (Natriumformaldehydsulfoxylat).

Erfindungsgemäß weist die Hülle c) organische 25 Polymerisate auf, die durch radikalische Polymerisation bei einer Temperatur von höchstens $65^\circ C$ hergestellt werden, wobei man den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine Zugabe zum Start der Polymerisation notwendig ist und eine 30 weitere Zugabe mindestens 2 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und besonders bevorzugt

mindestens 20 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.

Der Begriff "nach Beginn der Polymerisation" bezieht sich auf den Zeitpunkt, zu dem die Bildung von

5 Radikalen in Gegenwart von Monomeren in einer Menge stattfindet, die eine Polymerisation erlaubt. Dieser Zeitpunkt ist vom gewählten Initiatorsystem und der Temperatur abhängig, wobei gegebenenfalls noch Inhibitoren zu berücksichtigen sind.

10 In bevorzugten Ausführungsformen gibt man den Initiator in drei, insbesondere vier und vorzugsweise fünf oder mehr Portionen dem Reaktionsgefäß zu, wobei die Zugabe jeweils nach mindestens 2 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und besonders bevorzugt
15 mindestens 20 Minuten erfolgt.

Bevorzugt ist die während der Polymerisation als zugegebene Menge an Initiator mindestens so groß, wie die zum Start verwendete Menge an Initiator. In besonderen Ausführungsformen ist das Gewichtsverhältnis
20 von während der Polymerisation zugegebene Menge zur zu Anfang zugegebenen Menge an Initiator größer oder gleich 5, insbesondere größer oder gleich 10 und besonders bevorzugt größer oder gleich 20.

Besonders bevorzugt fügt man den Initiator
25 kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zu. Kontinuierlich bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß über den gesamten Zeitraum geringe Mengen dem Reaktionsgefäß zugegeben werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit
30 variieren kann.

Hierbei kann es von Vorteil sein, daß man die Monomere ebenfalls batchweise oder kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zugibt. In bevorzugten Ausführungsformen werden sowohl
5 die Monomere als auch der Initiator über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden der Reaktionsmischung zugegeben.

Um die Reaktionsführung zu vereinfachen ist die Herstellung einer Mischung, die Monomere und Initiator
10 umfaßt, sinnvoll. Diese Mischung wird anschließend dem Reaktionsgefäß vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde, vorzugsweise zwei Stunden zugegeben.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform hält man die
15 Konzentration an Initiator im Reaktionsgefäß kleiner oder gleich 0,05 Gew.-%, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,03 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung.

20 Oxidations- und Reduktionskomponente werden dabei über den gesamten Reaktionsverlauf vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt.

25 Die Reaktionstemperaturen sind abhängig von der Art des verwendeten Initiators und betragen erfindungsgemäß höchstens 65 °C, vorzugsweise 0 bis 60 °C.

Vorzugsweise wird auch bei diesem Reaktionsschritt,
30 zusätzlich zu dem in der ersten Stufe zugegebenen Emulgator, kein weiterer Emulgator zudosiert.

Eine zu hohe Emulgatorkonzentration kann zu solubilisatfreien Micellen führen, die als Keime für rein organische Latexpartikel fungieren können. Auch dieser Reaktionsschritt kann sowohl kontinuierlich als
5 auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Isolierung der Pfropfcopolymerisate aus der Emulsion kann nach bekannten Verfahren erfolgen.

- 10 Beispielsweise können die Partikel durch Koagulation der Latices mittels Ausfrieren, Salzzugabe oder Zugabe von polaren Lösungsmitteln oder durch Sprühtrocknung isoliert werden.
- 15 Mit der Verfahrensweise kann die Partikelgröße nicht nur über den Emulgatorgehalt, sondern auch über die Reaktionstemperatur, den pH-Wert und vor allem über die Zusammensetzung der Pfropfcopolymerisate beeinflusst werden. Die mittlere Partikelgröße kann dabei von 5 bis
20 500 nm variiert werden.

Die Einführung einer siliciumorganischen Hülle b) vermittelt eine verbesserte Phasenbindung der Organopolymerhülle c) an die siliciumorganische Pfropfgrundlage.

- 25 Die erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate können verwendet werden, um die Schlagzähigkeit von Formmassen zu verbessern. Diese Formmassen sind an sich bekannt. Im allgemeinen enthalten diese unter anderem Polyacrylnitrile,
30 Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchloride, Styrol-Acrylnitril-Polymere und Poly(meth)acrylate. Diese Polymere können einzeln oder als Mischung in den Formmassen enthalten sein.

Hiervon sind Formmassen bevorzugt, die Poly(meth)acrylate umfassen.

Poly(meth)acrylate sind in der Fachwelt bekannt. Diese Polymere werden im allgemeinen durch radikalische
5 Polymerisation von Mischungen erhalten, die (Meth)acrylate enthalten. Beispiele hierfür wurden zuvor genannt.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere
10 ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Im allgemeinen werden diese Verbindungen in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
15 Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Comonomere einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Bevorzugte Poly(meth)acrylate sind durch Polymerisation von Mischungen erhältlich, die mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-% und besonders
20 bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, Methylmethacrylat aufweisen.

Hierbei können verschiedene Poly(meth)acrylate eingesetzt werden, die sich beispielsweise im
25 Molekulargewicht oder in der Monomerzusammensetzung unterscheiden.

Des weiteren können die Poly(meth)acrylat-Formmassen weitere Polymere enthalten, um die Eigenschaften zu modifizieren. Hierzu gehören unter anderem
30 Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyvinylchloride. Diese Polymere

können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei auch Copolymere, die von den zuvor genannten Polymere ableitbar sind, den Formmassen beigelegt werden können. Zu diesen gehören insbesondere Styrol-
5 Acrylnitril-Polymere (SAN), die vorzugsweise den Formmassen in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% beigelegt werden.

Besonders bevorzugte Styrol-Acrylnitril-Polymere können durch die Polymerisation von Mischungen erhalten
10 werden, die aus
70 bis 92 Gew.-% Styrol
8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden
15 Monomere, bestehen.

In besonderen Ausgestaltungen beträgt der Anteil der Poly(meth)acrylate mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%.

20 Derartig besonders bevorzugte Formmassen sind unter dem Handelsnamen PLEXIGLAS® von der Fa. Röhm GmbH & Co. KG kommerziell erhältlich.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts \overline{M}_w der erfindungsgemäß als Matrixpolymere zu verwendenden
25 Homo- und/oder Copolymere kann in weiten Bereichen schwanken, wobei das Molekulargewicht üblicherweise auf den Anwendungszweck und die Verarbeitungsweise der Formmasse abgestimmt wird. Im allgemeinen liegt es aber im Bereich zwischen 20 000 und 1 000 000 g/mol,
30 vorzugsweise 50 000 bis 500 000 g/mol und besonders bevorzugt 80 000 bis 300 000 g/mol, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können des weiteren Acrylatkautschuk-Modifizier enthalten. Überraschend kann hierdurch ein hervorragendes Schlagzähigkeitsverhalten bei Raumtemperatur (ca. 23°C) der Formkörper erzielt werden, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt wurden. Besonders wesentlich ist, daß die mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie beispielsweise der E-Modul oder die Vicat-Erweichungstemperatur, auf sehr hohem Niveau erhalten bleiben. Wird versucht ein ähnliches Kerbschlagzähigkeitsverhalten bei Raumtemperatur nur durch die Verwendung von Acrylatkautschuk-Modifizier oder Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisat zu erzielen, so nehmen diese Werte deutlicher ab.
- Derartige Acrylatkautschuk-Modifizier sind an sich bekannt. Es handelt sich hierbei um Copolymerisate, die eine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, wobei der Kern und die Hülle einen hohen Anteil an den zuvor beschriebenen (Meth)acrylaten aufweisen.
- Bevorzugte Acrylatkautschuk-Modifizier weisen hierbei eine Struktur mit zwei Schalen auf, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Besonders bevorzugte Acrylatkautschuk-Modifizier haben unter anderem folgenden Aufbau:

- 25 Kern: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns.

- Schale 1: Polymerisat mit einem Butylacrylatanteil von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ersten Schale.
- 30

Schale 2: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zweiten Schale.

Beispielsweise kann ein bevorzugter Acrylatkautschuk-
5 Modifier folgenden Aufbau aufweisen:

Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%)

10 S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%), Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat (1,3 Gew.-%)

S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%) und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

15

Das Verhältnis von Kern zu Schale(n) der Acrylatkautschuk-Modifier kann in weiten Bereichen schwanken. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis Kern zu Schale K/S im Bereich von 20:80 bis 80:20, bevorzugt von 30:70 zu 70:30 bis Modifiern mit einer
20 Schale bzw. das Verhältnis von Kern zu Schale 1 zu Schale 2 K/S1/S2 im Bereich von 10:80:10 bis 40:20:40, besonders bevorzugt von 20:60:20 bis 30:40:30 bei Modifiern mit zwei Schalen.

25

Die Partikelgröße der Acrylatkautschuk-Modifier liegt üblich im Bereich von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm und besonders bevorzugt von 150 bis 450 nm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

30

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisat zu

Acrylatkautschuk-Modifizier im Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise von 4:6 bis 6:4.

Besondere Formmassen bestehen aus

- 5 f1) 20 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylatpolymere,
- f2) 0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Polymere,
- f3) 5 bis 60 Gew.-% Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate
- 10 f4) 0 bis 60 Gew.-% auf Acrylatkautschuk basierende Schlagzähmodifizier, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponenten f1 bis f4, und üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen.

Die Formmassen können übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, 15 Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

- 20 Aus den zuvor beschriebenen Formmassen können durch bekannte Verfahren, wie beispielsweise Spritzguß oder Extrusion Formkörper erhalten werden, die hervorragende Kerbschlagzähigkeitswerte aufweisen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden 25 Erfindung können so erhaltene Formkörper eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85, bevorzugt mindestens 90 und besonders bevorzugt mindestens 95°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m² 30 bei -20°C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -40°C, ein E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500, bevorzugt mindestens 1600, besonders bevorzugt mindestens 1700 MPa aufweisen.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich insbesondere zur Herstellung von Spiegelgehäusen, Spoilern von Fahrzeugen, Rohren, Abdeckungen oder Bauelementen für Kühlschränke.

- 5 Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

10

In einen Polymerisationskessel werden bei 55°C (Regelung der Kessel-Außentemperatur) unter Rühren 5950 g einer Siliconkautschuk-Dispersion mit einem Gehalt von 2 mol-% an Vinyl-Gruppen und einem

- 15 Feststoffgehalt von 20 Gew.-% vorgelegt. Diese Siliconkautschuk-Dispersion ohne Hülle c) wurden in Anlehnung an die in EP-0 492 376 auf den Seiten 5 - 7 beschriebenen Beispielen hergestellt.

- 20 Anschließend erfolgt die Zugabe von 3 g konzentrierter Essigsäure und 0,0035 g Eisen(2)sulfat. Anschließend wird der Mischung eine Natriumhydroxymethylsulfonatlösung, die 2,8 g Natriumhydroxymethylsulfonat und 50 g Wasser enthält, mittels eines Zutropftrichters
- 25 über ca. 20 min zugegeben. Gleichzeitig wird mit der Zugabe einer Mischung begonnen, die 793 g Methylmethacrylat und 2 g Butylhydroperoxid als Initiator enthält, wobei die Zulaufgeschwindigkeit der Mischung aus Monomer und Initiator so eingestellt wird,
- 30 daß Zugabe dieser Mischung über einen Zeitraum 3 Stunden erfolgt. Nach Zulaufende wird die Temperatur zur Nachreaktion 30 Minuten weiterhin bei 55°C gehalten. Anschließend wird auf 30°C abgekühlt und die Dispersion über ein DIN 70 Siebgewebe filtriert.

Die so hergestellten Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate haben eine Teilchengröße von 67 nm im Radius, die mit einem Coulter N4-Gerät bestimmt wird. Die Teilchen weisen ein Kern/Schale-Verhältnis (K/S) von 60/40 auf.

Die Dispersion wird bei -20°C eingefroren und nach 2 Tagen aufgetaut. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und bei 60°C getrocknet.

22,5 g der erhaltenen Partikel werden mittels eines Extruders mit 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse gemischt, die von Röhm GmbH & Co. KG unter dem Namen Plexiglas® 7N kommerziell erhältlich ist. Aus den Formmassen werden durch Extrusion Prüfkörper hergestellt, an denen die mechanischen und thermischen Eigenschaften gemessen werden.

Die Bestimmung der Strangaufweitung erfolgte gemäß DIN 54811 (1984). Die Erweichungstemperatur wird gemäß DIN ISO 306 (Aug. 1994); Mini-Vicat-Anlage (16h/80°C) bestimmt. Die Messung der Izod- Kerbschlagzähigkeit wird gemäß ISO 180 (1993) durchgeführt. Der Elastizitätsmodul wird nach ISO 527-2 ermittelt. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargelegt.

25

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt. Allerdings wurde eine Mischung von 3 g Natriumpersulfat in 50 g Wasser als Initiator verwendet, wobei auf die Verwendung von Essigsäure und Eisen(II)sulfat verzichtet wurde. Des weiteren wird die Temperatur des

30

Reaktors auf 80°C eingestellt, Nach Zulaufende wird die Temperatur zur Nachreaktion 240 Minuten weiterhin bei 80°C gehalten wird.

Die so erhaltene Dispersion wird wie in Beispiel 1
5 beschrieben aufgearbeitet, wobei die Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 63 nm im Radius aufweisen. Die Teilchen weisen ein Kern/Schale-Verhältnis (K/S) von 60/40 auf.

22,5 g der erhaltenen Partikel werden mittels eines
10 Extruders mit 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse gemischt, die von Röhm GmbH & Co. KG unter dem Namen Plexiglas® 7N kommerziell erhältlich ist.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte gemäß Beispiel 1, wobei die erhaltenen Werte ebenfalls
15 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Mischung aus 761,3 g Methylmethacrylat und
20 31,7 g Ethylacrylat als Monomer anstatt reinem Methylmethacrylat verwendet wird.

Analog Beispiel 1 wurden die Teilchen analysiert. Die Teilchen mit einer Größe von 72 nm im Radius wiesen ein Kern/Schale Verhältnis von 60/40 auf.

25 Entsprechend Beispiel 1 wurden 22,5 g der so erhaltenen Partikel in 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse eingearbeitet. Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Beisp. 1	Vergl.- Beisp. 1	Beisp. 2
Strangaufweitung [%]	26,7	25,8	22,7
Viskosität η_s (220 °C/5 MPa) [Pa s]	2075	2376	2180
Mini-Vicat [°C]	98,7	98,8	100,5
Izod-KSZ [kJ/m ²]			
23°C	5,25	3,77	5,6
-20°C	4,18	3,02	5,0
E-Modul [MPa]	2277	2312	2320

Patentansprüche

1. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-
Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen
5 Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das
der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$
mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%,
 $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder
verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6
10 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte
Kohlenwasserstoffreste bedeutet sowie mindestens
eine Hülle c) aus einem organischen Polymer,
dadurch erhältlich, daß man die organische Hülle c)
durch radikalische Polymerisation bei einer
15 Temperatur von höchstens 65°C herstellt und den
Initiator in mindestens zwei Portionen dem
Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine weitere Zugabe
mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation
erfolgt.
- 20 2. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den
Initiator in drei, insbesondere vier und
vorzugsweise fünf Portionen dem Reaktionsgefäß
zugibt, wobei die Zugabe jeweils nach mindestens 2
25 Minuten erfolgt.
3. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß
Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
den Initiator kontinuierlich über einen Zeitraum
von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß
30 zugibt.

4. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zugibt.
5. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere und den Initiator als Mischung dem Reaktionsgefäß zugibt.
6. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, man die Konzentration an Initiator im Reaktionsgefäß unterhalb von 0,05 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung hält.
7. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Kern a) und der Hülle c) eine weitere sphärische Polydialkylsiloxan-Schicht b) aus $(R_2SiO_{2/2})$ -Einheiten vorhanden ist.
8. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate eine Teilchengröße im Bereich von 10 bis 300 nm im Durchmesser aufweisen.
9. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymerisat zusammengesetzt ist aus 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kerns a) aus einem

- siliciumorganischen Polymer,
0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-
Schicht b) und
- 5 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Copolymerisats, einer Hülle c) aus organischen
Polymeren.
10. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem
oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Hülle c) polymerisierte
(Meth)acrylate enthält.
11. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß
Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die
Hülle c) durch Polymerisation einer Mischung, die
15 Methacrylate und Acrylate umfaßt, erhalten wurde.
12. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß
Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die
Hülle c) durch Polymerisation einer Mischung, die
Methylmethacrylat und mindestens ein Acrylat mit 1
20 bis 8 Kohlenstoffatomen umfaßt, erhalten wurde.
13. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem
oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß der Kern a) aus einem
siliciumorganischen Polymer vor Herstellung der
25 organischen Hülle c) Vinylgruppen umfaßt.
14. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß
Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt
an Vinylgruppen des Kerns a) im Bereich von 2 bis 3
Mol.-% liegt, bezogen auf das Gewicht des Kerns.
- 30 15. Verfahren zur Herstellung von Siliconkautschuk-
Pfropfcopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis

- 14, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kern aus Polysiloxan nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren herstellt und anschließend auf das erhaltene Polysiloxan organische Monomere radikalisch aufpfropft, wobei man während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich Initiator zugibt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Initiatorsystem verwendet, das ein Reduktionsmittel umfaßt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Butylhydroperoxid als Initiator verwendet.
18. Schlagzähe Formmasse aufweisend Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
19. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse Poly(meth)acrylate enthält.
20. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse Styrol-Acrylnitril-Polymere enthält.
21. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol-Acrylnitril-Polymere durch Polymerisation einer Mischung erhalten wurden, die aus
- 70 bis 92 Gew.-% Styrol
- 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
- 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, besteht.

22. Schlagzähe Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse mindestens einen auf Acrylatkautschuk basierenden Schlagzähmodifizier aufweist.
- 5 23. Schlagzähe Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse
- f1) 0 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylatpolymere,
f2) 0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Polymere,
10 f3) 5 bis 60 Gew.-% Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11
f4) 0 bis 60 Gew.-% auf Acrylatkautschuk basierende Schlagzähmodifizier, jeweils bezogen
15 auf das Gewicht der Komponenten f1 bis f4, und üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen besteht.
24. Formkörper hergestellt aus einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 23.
- 20 25. Schlagzäher Formkörper gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod
25 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m² bei -20°C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -40°C, einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa aufweist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/066695 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/12,
285/00, C08L 51/08, 51/04, 55/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/000267

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2003 (14.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 06 518.7 6. Februar 2002 (06.02.2002) DE
102 36 240.8 7. August 2002 (07.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTES, Klaus
[DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wies-
baden (DE). MÜLLER, Reiner [DE/DE]; Schullerstrasse
12, 64584 Biebesheim (DE). HÖSS, Werner [DE/DE];
Hohe Bergstrasse 43, 63150 Heusenstamm (DE). AL-
BRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 20, 55129
Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CORE-SHELL STRUCTURED SILICONE RUBBER GRAFT POLYMERS, IMPACT-RESISTANT MODIFIED MOLDING COMPOUNDS AND MOLDED BODIES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: SILICONKAUTSCHUK-PFROPFCOPOLYMERISATE MIT KERN-HÜLLE-STRUKTUR, SCHLAG-
ZÄHMODIFIZIERTE FORMMASSEN UND FORMKÖRPER SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to core-shell structured silicone rubber graft polymers that comprise a core a) from a silicium-organic polymer that corresponds to the general formula $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$, wherein $x = 0$ to 99.5 mole %, $y = 0.5$ to 100 mole %, $z = 0$ to 50 mole %, wherein R is the same or different and represents alkyl or alkenyl groups having 1 to 6 C atoms, aryl groups or substituted hydrocarbon groups and at last one shell c) from an organic polymer. The silicone rubber graft copolymers are obtained by producing the organic shell c) by radical polymerization at a temperature of not more than 65 °C and adding the initiator in at least two portions to the reaction vessel, with a further addition at least 2 minutes after start of the polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer, wobei die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate dadurch erhältlich sind, dass man die organische Hülle c) durch radikalische Polymerisation bei einer Temperatur von höchstens 65 °C herstellt und den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.

WO 2003/066695 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F283/12 C08F200 C08L51/08 C08L51/04 C08L51/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 223 586 A (MAUTNER KONRAD ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) cited in the application * Ansprüche 1-6; Spalte 2, Zeile 64- Spalte 3, Zeile 68; Spalte 6, Zeile 15-34, 41-43; Spalte 6, Zeile 48- Spalte 7, Zeile 3; Spalte 1, Zeile 5-11; Spalte 2, Zeile 34 - Spalte 7, Zeile 3; Beispiele * abstract	1-18
X	US 4 945 124 A (WESTEPPE UWE ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-13; Spalte 3, Zeile 43-61, 66-68; Spalte 3, Zeile 22-Spalte 6, Zeile 62 * -/--	1-6, 8-15, 18, 24, 25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2003

Date of mailing of the international search report

18. 12. 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/00267

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 812 515 A (LINDNER CHRISTIAN ET AL) 14 March 1989 (1989-03-14)</p> <p>* Anspruch 1; Spalte 2, Zeile 14-23; Zusammenfassung; Spalte 4, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 52; Spalte 6, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 28; Spalte 8, Zeile 40-43 ; Beispiele *</p>	1-6, 8-15, 18-25
P,X	<p>WO 02 36683 A (ALBRECHT KLAUS ;HOESS WERNER (DE); SCHULTES KLAUS (DE); WICKER MIC) 10 May 2002 (2002-05-10)</p> <p>* Ansprüche 1-11 ; Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 1 ; Beispiele *</p>	1-9, 18-25
P,X	<p>WO 02 36682 A (ALBRECHT KLAUS ;HOESS WERNER (DE); SCHULTES KLAUS (DE); WICKER MIC) 10 May 2002 (2002-05-10)</p> <p>* Ansprüche 1-11 ; Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 1 ; Beispiele *</p>	1-9, 18-25
X	<p>US 5 981 659 A (GOEBLMEIER WALTER ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09)</p> <p>* Ansprüche 1-12 ; Zusammenfassung ; Spalte 1, Zeile 26-49 ; Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 47 ; Spalte 5, Zeile 1 *</p>	1-6, 8-15,18, 19,22,23
X	<p>EP 0 246 537 A (BAYER AG) 25 November 1987 (1987-11-25)</p> <p>* Ansprüche 1-4 ; Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 55 *</p>	1-6, 8-15, 18-25
X	<p>EP 0 678 532 A (BASF AG) 25 October 1995 (1995-10-25) cited in the application</p> <p>* Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 11 ; Ansprüche 1-8 ; Zusammenfassung * page 3, line 12 -page 7, line 53</p>	1-6,8-25
X	<p>EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2 March 1994 (1994-03-02)</p> <p>* Seite 4, Zeile 14-15 ; Seite 4, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 5 * abstract; claims 1-7</p>	1-6, 8-14, 18-25
A	<p>EP 0 534 244 A (BASF AG) 31 March 1993 (1993-03-31)</p> <p>* Seite 3, Zeile 44-46; Ansprüche 1-4; Beispiele *</p>	1-25

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/00267

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 433 906 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TOSHIBA SILICONE (JP)) 26 June 1991 (1991-06-26) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiele *	1-25
A	US 6 251 313 B1 (DAUTH JOCHEN ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) claims 1-9	1-25
A	US 4 690 986 A (OKADA FUMIO ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-18 * column 1, line 1 -column 7, line 41	1-25
A	EP 0 326 038 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2 August 1989 (1989-08-02) page 2, line 34 -page 5, line 17; claims 1-10	1-25
A	US 4 885 209 A (LINDNER CHRISTIAN ET AL) 5 December 1989 (1989-12-05) abstract; claims 1-5	1-25
A	EP 0 430 134 A (MITSUBISHI RAYON CO) 5 June 1991 (1991-06-05) abstract; claims 1-7	1-25
A	EP 0 308 198 A (MITSUBISHI RAYON CO) 22 March 1989 (1989-03-22) abstract; claims 1-13	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP0100267

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. claims 1-6, 8

silicone rubber graft copolymers with a core-shell structure comprising at least one core (a) as defined in claim 1, and at least one shell (c) consisting of an organic polymer as defined in claim 1;

2. claim 7

silicone rubber graft copolymers according to one or more of the preceding claims, characterized in that a further spherical polydialkylsiloxane layer (b) consisting of $(R_2SiO_{2/2})$ units is provided between the core (a) and the shell (c);

3. claim 9

silicone rubber graft copolymers according to one or more of the preceding claims, characterized in that the graft copolymer is composed of 0.05-95 wt. %, relative to the total weight of the copolymer, of a core (a) consisting of a silicon-organic polymer, 0-94.5 wt. %, relative to the total weight of the copolymer, of a polydialkylsiloxane layer (b), and 5-95 wt.%, relative to the total weight of the copolymer, of a shell (c) of organic polymers;

4. claims 10-12

silicone rubber graft copolymers according to one or more of the preceding claims, characterized in that the shell (c) contains polymerized (meth)acrylates;

5. claims 13-14

silicone rubber graft copolymers according to one or more of the preceding claims, characterized in that the core (a) consisting of a silicon-organic polymer comprises vinyl groups before the organic shell (c) is produced;

6. claims 15-17

method of producing silicone rubber graft copolymers according to claims 1 to 14, characterized in that a polysiloxane core is produced according to the emulsion polymerization method, organic monomers then being grafted radically onto the resulting polysiloxane, and initiator being added continuously during radical polymerization;

7. claims 18-23

impact-resistant shaping compound comprising silicone rubber graft copolymers according to one or more of claims 1 to 14;

8. claims 24-25

shaped bodies produced from a shaping compound according to one or more of claims 18-23.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00267

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5223586	A	29-06-1993	DE 4040986 A1	25-06-1992
			DE 59104793 D1	06-04-1995
			EP 0492376 A2	01-07-1992
			ES 2069185 T3	01-05-1995
			JP 2504655 B2	05-06-1996
			JP 4277507 A	02-10-1992
US 4945124	A	31-07-1990	DE 3801537 A1	27-07-1989
			EP 0327806 A2	16-08-1989
			JP 1217062 A	30-08-1989
US 4812515	A	14-03-1989	DE 3631539 A1	24-03-1988
			DE 3785713 D1	09-06-1993
			EP 0260558 A2	23-03-1988
			JP 63077968 A	08-04-1988
WO 0236683	A	10-05-2002	DE 10054053 A1	29-05-2002
			AU 2171402 A	15-05-2002
			CA 2427432 A1	30-04-2003
			WO 0236683 A1	10-05-2002
			EP 1330494 A1	30-07-2003
WO 0236682	A	10-05-2002	DE 10054051 A1	29-05-2002
			AU 1697602 A	15-05-2002
			CA 2427431 A1	30-04-2003
			WO 0236682 A1	10-05-2002
			EP 1330493 A1	30-07-2003
US 5981659	A	09-11-1999	DE 19535824 A1	27-03-1997
			AT 180506 T	15-06-1999
			AU 705522 B2	27-05-1999
			AU 7215096 A	17-04-1997
			BR 9610711 A	13-07-1999
			CA 2232067 A1	03-04-1997
			CN 1192767 A , B	09-09-1998
			CZ 9800925 A3	17-06-1998
			DE 59602023 D1	01-07-1999
			WO 9712005 A1	03-04-1997
			EP 0852610 A1	15-07-1998
			ES 2134008 T3	16-09-1999
			JP 11500175 T	06-01-1999
			JP 3299972 B2	08-07-2002
			KR 275285 B1	15-12-2000
			NO 981330 A	24-03-1998
			PL 325969 A1	17-08-1998
			RU 2152969 C1	20-07-2000
			SK 33998 A3	05-08-1998
			TW 399089 B	21-07-2000
			ZA 9607978 A	26-03-1997
			DK 852610 T3	08-11-1999
			HU 9903409 A2	28-02-2000
EP 0246537	A	25-11-1987	DE 3617267 A1	26-11-1987
			DE 3775271 D1	30-01-1992
			EP 0246537 A2	25-11-1987
			ES 2027991 T3	01-07-1992
			JP 2530334 B2	04-09-1996
			JP 62280210 A	05-12-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/00267

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0678532	A	25-10-1995	DE 4342048 A1	14-06-1995
			CA 2137428 A1	10-06-1995
			EP 0678532 A1	25-10-1995
			JP 7216036 A	15-08-1995
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1	17-07-1997
			DE 69311463 T2	05-02-1998
			EP 0584363 A1	02-03-1994
			JP 3200218 B2	20-08-2001
			JP 5279434 A	26-10-1993
			WO 9316119 A1	19-08-1993
			US 5543460 A	06-08-1996
			JP 3137786 B2	26-02-2001
			JP 6025492 A	01-02-1994
			JP 6073284 A	15-03-1994
			JP 6016901 A	25-01-1994
			JP 3142686 B2	07-03-2001
			JP 6145451 A	24-05-1994
			JP 3177067 B2	18-06-2001
			JP 6157889 A	07-06-1994
			JP 3124418 B2	15-01-2001
			JP 6166803 A	14-06-1994
			JP 3114779 B2	04-12-2000
			JP 6166793 A	14-06-1994
EP 0534244	A	31-03-1993	DE 4131985 A1	01-04-1993
			EP 0534244 A1	31-03-1993
			JP 5214202 A	24-08-1993
EP 0433906	A	26-06-1991	DE 69021181 D1	31-08-1995
			DE 69021181 T2	25-01-1996
			EP 0433906 A2	26-06-1991
			JP 3274147 B2	15-04-2002
			JP 4270710 A	28-09-1992
			KR 9400018 B1	05-01-1994
			US 5218014 A	08-06-1993
US 6251313	B1	26-06-2001	DE 19810803 A1	16-09-1999
			DE 59901691 D1	18-07-2002
			EP 0941761 A2	15-09-1999
			JP 3241685 B2	25-12-2001
			JP 11290676 A	26-10-1999
US 4690986	A	01-09-1987	JP 2109624 C	21-11-1996
			JP 6029303 B	20-04-1994
			JP 60252613 A	13-12-1985
			AU 558580 B2	05-02-1987
			AU 4162485 A	05-12-1985
			CA 1258933 A1	29-08-1989
			DE 3581563 D1	07-03-1991
			EP 0166900 A2	08-01-1986
EP 0326038	A	02-08-1989	JP 1190746 A	31-07-1989
			JP 2608439 B2	07-05-1997
			DE 68908905 D1	14-10-1993
			DE 68908905 T2	07-04-1994
			EP 0326038 A1	02-08-1989
			US 4994523 A	19-02-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/00267

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4885209	A	05-12-1989	DE	3720475 A1	29-12-1988
			DE	3861987 D1	18-04-1991
			EP	0296403 A1	28-12-1988
			JP	1006012 A	10-01-1989
<hr/>					
EP 0430134	A	05-06-1991	DE	69027976 D1	05-09-1996
			DE	69027976 T2	06-03-1997
			EP	0430134 A2	05-06-1991
			JP	2984361 B2	29-11-1999
			JP	3231907 A	15-10-1991
			KR	184671 B1	15-05-1999
<hr/>					
EP 0308198	A	22-03-1989	JP	1075553 A	22-03-1989
			AU	601077 B2	30-08-1990
			AU	2213888 A	25-05-1989
			CA	1325487 C	21-12-1993
			DE	3850329 D1	28-07-1994
			EP	0308198 A2	22-03-1989
			KR	9108775 B1	21-10-1991
			US	4902742 A	20-02-1990

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F283/12 C08F200 C08L51/08 C08L51/04 C08L51/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F C09D C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 223 586 A (MAUTNER KONRAD ET AL) 29. Juni 1993 (1993-06-29) in der Anmeldung erwähnt * Ansprüche 1-6; Spalte 2, Zeile 64- Spalte 3, Zeile 68; Spalte 6, Zeile 15-34, 41-43; Spalte 6, Zeile 48- Spalte 7, Zeile 3; Spalte 1, Zeile 5-11; Spalte 2, Zeile 34 - Spalte 7, Zeile 3; Beispiele * Zusammenfassung ---	1-18
X	US 4 945 124 A (WESTEPPE UWE ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-13; Spalte 3, Zeile 43-61, 66-68; Spalte 3, Zeile 22-Spalte 6, Zeile 62 * --- -/--	1-6, 8-15, 18, 24, 25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 12. 2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 812 515 A (LINDNER CHRISTIAN ET AL) 14. März 1989 (1989-03-14) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeile 14-23; Zusammenfassung; Spalte 4, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 52; Spalte 6, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 28; Spalte 8, Zeile 40-43 ; Beispiele *	1-6, 8-15, 18-25
P,X	WO 02 36683 A (ALBRECHT KLAUS ;HOESS WERNER (DE); SCHULTES KLAUS (DE); WICKER MIC) 10. Mai 2002 (2002-05-10) * Ansprüche 1-11 ; Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 1 ; Beispiele *	1-9, 18-25
P,X	WO 02 36682 A (ALBRECHT KLAUS ;HOESS WERNER (DE); SCHULTES KLAUS (DE); WICKER MIC) 10. Mai 2002 (2002-05-10) * Ansprüche 1-11 ; Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 1 ; Beispiele *	1-9, 18-25
X	US 5 981 659 A (GOEBLMEIER WALTER ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) * Ansprüche 1-12 ; Zusammenfassung ; Spalte 1, Zeile 26-49 ; Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 47 ; Spalte 5, Zeile 1 *	1-6, 8-15,18, 19,22,23
X	EP 0 246 537 A (BAYER AG) 25. November 1987 (1987-11-25) * Ansprüche 1-4 ; Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 55 *	1-6, 8-15, 18-25
X	EP 0 678 532 A (BASF AG) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) in der Anmeldung erwähnt * Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 11 ; Ansprüche 1-8 ; Zusammenfassung * Seite 3, Zeile 12 -Seite 7, Zeile 53	1-6,8-25
X	EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2. März 1994 (1994-03-02) * Seite 4, Zeile 14-15 ; Seite 4, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 5 * Zusammenfassung; Ansprüche 1-7	1-6, 8-14, 18-25
A	EP 0 534 244 A (BASF AG) 31. März 1993 (1993-03-31) * Seite 3, Zeile 44-46; Ansprüche 1-4; Beispiele *	1-25

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, so erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

A	EP 0 433 906 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TOSHIBA SILICONE (JP)) 26. Juni 1991 (1991-06-26) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiele *	1-25
A	US 6 251 313 B1 (DAUTH JOCHEN ET AL) 26. Juni 2001 (2001-06-26) Ansprüche 1-9	1-25
A	US 4 690 986 A (OKADA FUMIO ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-18 * Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 7, Zeile 41	1-25
A	EP 0 326 038 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2. August 1989 (1989-08-02) Seite 2, Zeile 34 -Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1-10	1-25
A	US 4 885 209 A (LINDNER CHRISTIAN ET AL) 5. Dezember 1989 (1989-12-05) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5	1-25
A	EP 0 430 134 A (MITSUBISHI RAYON CO) 5. Juni 1991 (1991-06-05) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7	1-25
A	EP 0 308 198 A (MITSUBISHI RAYON CO) 22. März 1989 (1989-03-22) Zusammenfassung; Ansprüche 1-13	1-25

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-6,8

Silikonkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen Kern (a) als in dem Anspruch 1 definiert ; und mindestens eine Hülle (c) aus einem organischen Polymer als in dem Anspruch 1 definiert.

2. Anspruch : 7

Silikonkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäss einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Kern (a) und der Hülle (c) eine weitere sphärische Polydialkylsiloxan-Schicht (b) aus (R₂SiO₂/2)-Einheiten vorhanden ist.

3. Anspruch : 9

Silikonkautschuk-pfropfcopolymerisate gemäss einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfcopolymerisat zusammengesetzt ist aus, 0,05-95 Gew.% ,bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kerns (a) aus einem siliciumorganischen Polymer, 0-94,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Schicht (b), und 5-95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle (c) aus organischen Polymeren.

4. Ansprüche: 10-12

Silikonkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäss einem oder mehreren der vorhergehende Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle (c) polymerisierte (Meth)acrylate enthält.

5. Ansprüche: 13-14

Silikonkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäss einem oder mehreren der vorhergehende Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern (a) aus einem siliciumorganischen Polymer vor Herstellung der organischen Hülle (c) Vinylgruppen umfasst.

6. Ansprüche: 15-17

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Verfahren zur Herstellung von
Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten gemäss den Ansprüchen
1-14, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Kern aus
Polysiloxan nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren
herstellt und anschliessend auf das erhaltene Polysiloxan
organische Monomere radikalisch aufpfropft, wobei man
während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich
Initiator zugibt.

7. Ansprüche: 18-23

Schlagzähe Formmasse aufweisend
Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäss einem oder
mehreren der Ansprüche 1-14.

8. Ansprüche: 24-25

Formkörper hergestellt aus einer Formmasse gemäss einem oder
mehreren der Ansprüche 18-23.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Entscheidung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5223586	A	29-06-1993	DE 4040986 A1	25-06-1992
			DE 59104793 D1	06-04-1995
			EP 0492376 A2	01-07-1992
			ES 2069185 T3	01-05-1995
			JP 2504655 B2	05-06-1996
			JP 4277507 A	02-10-1992
US 4945124	A	31-07-1990	DE 3801537 A1	27-07-1989
			EP 0327806 A2	16-08-1989
			JP 1217062 A	30-08-1989
US 4812515	A	14-03-1989	DE 3631539 A1	24-03-1988
			DE 3785713 D1	09-06-1993
			EP 0260558 A2	23-03-1988
			JP 63077968 A	08-04-1988
WO 0236683	A	10-05-2002	DE 10054053 A1	29-05-2002
			AU 2171402 A	15-05-2002
			CA 2427432 A1	30-04-2003
			WO 0236683 A1	10-05-2002
			EP 1330494 A1	30-07-2003
WO 0236682	A	10-05-2002	DE 10054051 A1	29-05-2002
			AU 1697602 A	15-05-2002
			CA 2427431 A1	30-04-2003
			WO 0236682 A1	10-05-2002
			EP 1330493 A1	30-07-2003
US 5981659	A	09-11-1999	DE 19535824 A1	27-03-1997
			AT 180506 T	15-06-1999
			AU 705522 B2	27-05-1999
			AU 7215096 A	17-04-1997
			BR 9610711 A	13-07-1999
			CA 2232067 A1	03-04-1997
			CN 1192767 A ,B	09-09-1998
			CZ 9800925 A3	17-06-1998
			DE 59602023 D1	01-07-1999
			WO 9712005 A1	03-04-1997
			EP 0852610 A1	15-07-1998
			ES 2134008 T3	16-09-1999
			JP 11500175 T	06-01-1999
			JP 3299972 B2	08-07-2002
			KR 275285 B1	15-12-2000
			NO 981330 A	24-03-1998
			PL 325969 A1	17-08-1998
			RU 2152969 C1	20-07-2000
			SK 33998 A3	05-08-1998
			TW 399089 B	21-07-2000
			ZA 9607978 A	26-03-1997
			DK 852610 T3	08-11-1999
			HU 9903409 A2	28-02-2000
EP 0246537	A	25-11-1987	DE 3617267 A1	26-11-1987
			DE 3775271 D1	30-01-1992
			EP 0246537 A2	25-11-1987
			ES 2027991 T3	01-07-1992
			JP 2530334 B2	04-09-1996
			JP 62280210 A	05-12-1987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0678532	A	25-10-1995	DE 4342048 A1	14-06-1995
			CA 2137428 A1	10-06-1995
			EP 0678532 A1	25-10-1995
			JP 7216036 A	15-08-1995
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1	17-07-1997
			DE 69311463 T2	05-02-1998
			EP 0584363 A1	02-03-1994
			JP 3200218 B2	20-08-2001
			JP 5279434 A	26-10-1993
			WO 9316119 A1	19-08-1993
			US 5543460 A	06-08-1996
			JP 3137786 B2	26-02-2001
			JP 6025492 A	01-02-1994
			JP 6073284 A	15-03-1994
			JP 6016901 A	25-01-1994
			JP 3142686 B2	07-03-2001
			JP 6145451 A	24-05-1994
			JP 3177067 B2	18-06-2001
			JP 6157889 A	07-06-1994
			JP 3124418 B2	15-01-2001
			JP 6166803 A	14-06-1994
			JP 3114779 B2	04-12-2000
			JP 6166793 A	14-06-1994
EP 0534244	A	31-03-1993	DE 4131985 A1	01-04-1993
			EP 0534244 A1	31-03-1993
			JP 5214202 A	24-08-1993
EP 0433906	A	26-06-1991	DE 69021181 D1	31-08-1995
			DE 69021181 T2	25-01-1996
			EP 0433906 A2	26-06-1991
			JP 3274147 B2	15-04-2002
			JP 4270710 A	28-09-1992
			KR 9400018 B1	05-01-1994
			US 5218014 A	08-06-1993
US 6251313	B1	26-06-2001	DE 19810803 A1	16-09-1999
			DE 59901691 D1	18-07-2002
			EP 0941761 A2	15-09-1999
			JP 3241685 B2	25-12-2001
			JP 11290676 A	26-10-1999
US 4690986	A	01-09-1987	JP 2109624 C	21-11-1996
			JP 6029303 B	20-04-1994
			JP 60252613 A	13-12-1985
			AU 558580 B2	05-02-1987
			AU 4162485 A	05-12-1985
			CA 1258933 A1	29-08-1989
			DE 3581563 D1	07-03-1991
			EP 0166900 A2	08-01-1986
EP 0326038	A	02-08-1989	JP 1190746 A	31-07-1989
			JP 2608439 B2	07-05-1997
			DE 68908905 D1	14-10-1993
			DE 68908905 T2	07-04-1994
			EP 0326038 A1	02-08-1989
			US 4994523 A	19-02-1991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Nummer der Erfindung	Datum der Erfindung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4885209	A	05-12-1989	DE 3720475 A1	29-12-1988
			DE 3861987 D1	18-04-1991
			EP 0296403 A1	28-12-1988
			JP 1006012 A	10-01-1989
EP 0430134	A	05-06-1991	DE 69027976 D1	05-09-1996
			DE 69027976 T2	06-03-1997
			EP 0430134 A2	05-06-1991
			JP 2984361 B2	29-11-1999
			JP 3231907 A	15-10-1991
			KR 184671 B1	15-05-1999
EP 0308198	A	22-03-1989	JP 1075553 A	22-03-1989
			AU 601077 B2	30-08-1990
			AU 2213888 A	25-05-1989
			CA 1325487 C	21-12-1993
			DE 3850329 D1	28-07-1994
			EP 0308198 A2	22-03-1989
			KR 9108775 B1	21-10-1991
			US 4902742 A	20-02-1990